

Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante. Etude de la morphologie d'agrégats

D. Thiaudière, A. Naudon

► To cite this version:

D. Thiaudière, A. Naudon. Diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante. Etude de la morphologie d'agrégats. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-553-C4-560. 10.1051/jp4:1996452 . jpa-00254335

HAL Id: jpa-00254335 https://hal.science/jpa-00254335

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. D. Thiaudière et A. Naudon*

Laboratoire de Métallurgie Physique, URA 131 du CNRS, Université de Poitiers, UFR Sciences, Bât. SP2MI, BP. 179, 86960 Futuroscope cedex, France Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron (LURE), CNRS-MEN-CEA, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP. 220, 38043 Grenoble cedex, France * Laboratoire de Métallurgie Physique, Université de Poitiers, URA 131 du CNRS, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

Résumé: La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante est une technique assez récente qui résulte en fait de la combinaison de deux techniques utilisant les rayons X: la réflectométrie et la diffusion centrale. Elle permet de caractériser, et donc d'obtenir des informations assez précises, sur la morphologie d'agrégats déposés ou recueillis sur des surfaces planes (verre ou monocristal de Si par exemple). Cette technique non destructive permet des mesures précises quand elle est conduite auprès d'une source de rayonnement synchrotron. A l'aide d'Images Plates, il est alors possible d'étudier l'anisotropie des agrégats et d'en déduire leurs dimensions latérale et verticale. Nous donnerons d'abord des exemples pour des agrégats d'or déposées sur un substrat de silicium préalablement recouvert d'une sous-couche de 200 Å de carbone amorphe pour faire la comparaison avec la microscopie électronique, puis nous montrerons les potentialités de cette nouvelle technique pour d'autres dépôts.

Abstract: It is shown that grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) is a new experimental technique which combines both x-ray reflectometry and scattering at low angles. It allows characterization of the morphology of aggregates deposited or gathered on flat substrate as for example silicon wafer or Corning glass. Full potentialities of this technique are obtained when using a synchrotron source (flux and collimation) and when patterns are recorded with Image Plates (IPs). It is then possible to study the anisotropic shape of the scattering pattern and to determine the dimensions of the aggregates. Results will be shown on gold clusters deposited on a silicon wafer covered by a carbon sublayer in order to made the comparison with electron microscopy. Other examples will also be shown in order to highlight the advantages of such a technique.

1. INTRODUCTION

C'est principalement à partir des années 1980 que se sont beaucoup développées les études structurales à l'échelle atomique, répondant en cela aux demandes de l'industrie moderne qui cherchait à mieux contrôler, et donc à comprendre, les processus de fabrication des couches minces et multicouches. Si la microscopie électronique en transmission était déjà largement utilisée, de nouvelles techniques d'analyse, plus sensibles aux propriétés de surface, ont été développées afin d'obtenir des mesures précises des paramètres intervenant dans la structure des matériaux à l'échelle atomique.

Parmi ces techniques de surface, où la profondeur analysée est faible, on peut citer, outre la microscopie électronique en transmission (TEM) et les microscopies à effet tunnel (STM) et à

force atomique (AFM), celles faisant intervenir plus particulièrement les rayons X: la spectrométrie X des photoélectrons (XPS), la spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS), la spectrométrie Exafs des électrons de conversion (CEEXAFS), la diffraction X en incidence rasante (GID), la fluorescence X en incidence rasante (GIF), la réflectométrie des rayons X, et finalement la plus récente, celle dont nous allons parler: la diffusion centrale des rayons X sous incidence rasante (GISAXS = Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) qui est capable de donner des informations structurales sur une échelle intermédiaire de quelques nanomètres.

Jusqu'à ces dernières années, la diffusion centrale des rayons X (il en est de même pour les neutrons) était toujours effectuée en mode transmission avec un faisceau parallèle et monochromatique. C'est une technique qui est sensible au contraste (ou fluctuation) de la densité électronique dans un matériau. Quand on recueille l'intensité diffusée autour du faisceau direct en fonction de l'angle de diffusion, on peut obtenir des informations sur la forme, la taille, l'arrangement et le nombre des entités diffusantes telles que par exemple des zones de Guinier-Preston dans des alliages à base d'aluminium ou des pores dans du silicium poreux. Toutefois, quand les entités diffusantes n'existent que dans la couche superficielle d'un échantillon épais ou encore dans une couche mince déposée sur un substrat, la diffusion est atténuée par le parcours des rayons X dans le matériau sous-jacent ou dans le substrat, même s'il est aminci. La diffusion est difficilement mesurable car le rapport signal sur bruit est trop faible.

C'est pourquoi nous avons développé, il y a quelques années, la technique de l'incidence rasante [1]. Elle permet d'augmenter considérablement le parcours des rayons X dans la couche superficielle à analyser, et l'on peut alors étudier des précipités à la surface d'un échantillon massif avec un bon rapport signal sur bruit. A peu près à la même époque le groupe de J.B. Cohen [2] a développé la technique de l'incidence rasante, à l'angle critique, qui permet d'étudier des agrégats déposés sur une surface plane: c'est le faisceau réfracté qui se propage parallèlement à la surface de l'échantillon et joue alors le rôle d'un faisceau primaire. Il irradie les agrégats et donne alors naissance à une diffusion centrale.

Nous allons donner les conditions expérimentales de cette technique développée auprès du rayonnement synchrotron, puis nous donnerons des exemples aussi bien pour de petits amas enterrés dans une couche superficielle que pour des agrégats déposés sur du silicium.



2. PRINCIPE DE L'INCIDENCE RASANTE

Figure 1: Principe de la diffusion centrale en incidence rasante Scheme of the grazing-incidence small-angle scattering

La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante résulte de la combinaison des deux concepts: la réflectométrie X (incidence rasante) et la diffusion centrale. Considérons la situation décrite sur la figure 1 où le faisceau incident I₀ rencontre en O la surface plane de la couche définie par sa normale \bar{n} .

Pour les angles α supérieurs à α_c , le faisceau incident se partage en un faisceau réfléchi Ir (important si $\alpha \approx \alpha_c$) et un faisceau transmis I_t qui fait un angle α_t avec la surface de l'échantillon. I_t est considéré comme un faisceau primaire et s'il existe des hétérogénéités de concentration près de la surface; celles-ci donneront naissance à un signal de diffusion centrale que l'on pourra recueillir, l'angle de diffusion de I_d étant (20' - α_t).

La figure 1 b) représente le plan d'enregistrement, le vecteur de diffusion \vec{q} peut se décomposer en \vec{q}_y et \vec{q}_z , respectivement parallèle et perpendiculaire à la surface du matériau. Toutes les informations structurales accessibles en diffusion centrale seront obtenues à partir

de ces deux vecteurs. Il est donc souhaitable d'utiliser des détecteurs bi-dimensionnels.

Le contrôle de l'angle d'incidence permet de faire varier la pénétration des rayons X dans l'épaisseur du matériau. Il est alors possible d'étudier séparément la couche superficielle d'un échantillon massif. Suivant l'angle d'attaque, deux approches différentes de la technique peuvent être considérées:

- quand l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, l'onde transmise est évanescente et peut se propager dans la couche superficielle. Dans ces conditions, la caractérisation d'agrégats ou de précipités très proches de la surface est possible [1,3,4].

- quand l'angle d'incidence est égal à l'angle critique, le faisceau réfracté se propage quasi parallélement à la surface du matériau, entraînant ainsi une augmentation d'intensité de ce faisceau. Dans ces conditions, on peut étudier la topographie d'agrégats ou d'amas déposés sur des substrats plans [2,5,6].

3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE



figure 2: Diffusion centrale dans le cas de l'angle critique Small-angle scattering at the critical angle

La figure précédente montre le parcours des rayons X quand l'angle d'incidence est égal à l'angle critique α_c . Dans le plan d'enregistrement yz, r est l'impact du faisceau réfléchi, et O celui du faisceau transmis parallèlement à la surface; O est par conséquent l'origine angulaire

JOURNAL DE PHYSIQUE IV

de la figure de diffusion (représentée isotrope pour ce schéma). Seule la moitié supérieure de la figure de diffusion est mesurable, puisque la moitié inférieure est masquée par le substrat. Un piège doit être placé sur l'axe z'z de façon à masquer la réflexion importante donné par le faisceau réfléchi en r.

Le montage expérimental représenté sur la figure 3 est installé sur la ligne D22 du LURE [7]. C'est notre chambre de diffusion du laboratoire (4) qui, raccordée au banc D22 par un tombac (3) permet de travailler en incidence rasante avec la totalité du trajet du faisceau X sous vide.



Figure 3 : Montage expérimental - Experimental alignment

Le porte-échantillon (5), placé au centre de la chambre, possède la translation z'z et la rotation autour de l'axe y'y, permettant d'approcher la surface de l'échantillon d'une part et d'obtenir l'angle d'incidence souhaité d'autre part. Deux scintillateurs (2) permettent les réglages. Un piège (6) possédant deux translations z'z et y'y est placé juste avant le détecteur (7), il permet d'arrêter le faisceau réfléchi ainsi que le faisceau direct. La distance échantillon-détecteur est fixée, mais elle peut varier de 500 à 750 mm. Enfin, la détection, pour les réglages et alignements, se fait à partir d'un détecteur bidimensionnel à gaz. Pour les acquisitions qui servent aux dépouillements, nous utilisons des Images Plates qui ont les propriétés suivantes: bonne efficacité, large domaine dynamique, réponse linéaire, haute résolution spatiale, grande surface de détection, uniformité de la détection et haute capacité de comptage.

4. EXEMPLES DE RESULTATS OBTENUS

4.1 Dépôts d'or sur monocristal Si

De tels dépôts sont obtenus par bombardement ionique d'une cible d'or [6] et donnent des films d'or discontinus, c'est à dire avec des îlots individualisés et tridimensionnels (mécanisme de Volmer-Weber) tant que les épaisseurs moyennes d'or ne dépassent pas quelques nanomètres.

La figure 5 représente le cliché de diffusion obtenu avec un détecteur "Image Plate" pour un dépôt d'or non assisté de 18 Å d'épaisseur moyenne; l'angle d'attaque du faisceau de rayons X est égal à l'angle critique du silicium (0,22°). De cette image, nous procédons à deux coupes successives (voir figure 6). La première est faite parallèlement à l'axe y, nous déterminons alors l'espacement moyen Λ des amas ainsi que leur diamètre D (en émettant l'hypothèse que les amas ont une base circulaire). La deuxième coupe est faite parallèlement à l'axe z et pour

le maximum d'intensité diffusée; cette coupe nous permet de connaître la hauteur H et la forme des amas (cylindre aplati). Pour cet échantillon, nous obtenons respectivement $\Lambda = 98$ Å; D = 65 Å et H = 47 Å.



Figure 5 : Coupes du cliché de diffusion selon les axes y et z Cross-sections of the GISAXS pattern along the y et z axis

De récentes expériences auprès du rayonnement synchrotron européen de Grenoble (ESRF) ont permis de mettre en évidence un deuxième ordre de diffusion selon la direction de l'axe z, indiquant par là une bonne uniformité suivant la hauteur des amas d'or [8].

4.2 Film mince de carbone-cuivre

Des films de carbone-cuivre, de 200 nm d'épaisseur, sont obtenus par bombardement ionique d'une cible C 90%-Cu 10% dans une enceinte à vide en vue d'une éventuelle formation de diamant par mélange de ces deux éléments [9]. Comme ceux-ci sont immiscibles, une démixtion intervient au cours du mélange. Des nanocristaux de cuivre se forment au sein d'une matrice de carbone.

La figure 4a) montre le cliché de diffusion centrale obtenu en incidence rasante avec un détecteur "Image Plate" sur la ligne D22 du LURE. L'angle d'attaque du faisceau X est légèrement supérieur à l'angle critique du carbone pour assurer la pénétration dans la couche. La figure de diffusion, de forme elliptique, permet de dire que les amas de cuivre sont répartis de façon homogène (maximum d'interférence), mais ont une forme allongée selon la direction de croissance de la couche. La microscopie électronique en transmission, à l'aide de coupes latérale et transverse, montre effectivement que les agrégats de cuivre ont une forme allongée

dans la direction de la hauteur de la couche. Des valeurs moyennées, données par les rayons X, c'est à dire sur un très grand nombre d'amas, sont extraites à partir de la figure 6b) représentant les coupes de diffusion pour trois angles différents par rapport à la surface de l'échantillon. En résolvant l'équation de l'ellipse, nous déterminons les distances entre agrégats dans le plan horizontal et vertical, nous trouvons 57 Å et 74 Å; valeurs qui sont en accord avec celles données par la microscopie électronique.



Figure 6: a) Cliché GISAXS d'une couche de 200 nm de carbone-cuivre GISAXS pattern of a 200 nm carbon-copper layer
b) Superposition de trois spectres de diffusion pour trois angles différents par rapport à qy. Superposing of three cross-sections for three different angles along qy axe.

4.3 Agrégats Ag₂S déposés

Des échantillons composés de nanocristallites de sulfure d'argent (Ag₂S) déposées sur ...s monocristaux de silicium sont réalisés à partir d'un mélange de deux solutions micellaires inverses (gouttelettes d'eau dans de l'huile stabilisées par des tensioactifs), conduisant à la formation de ces agrégats de forme sphérique et dont la taille, dépendant de celles des micelles, est calibrée [10].

Les premières expériences de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante sur de tels échantillons ont permis de mettre en évidence la présence soit de monocouches, soit de multicouches. La figure 7 en est un exemple, elle représente un cliché de diffusion obtenu à partir d'une multicouche d'agrégats d'Ag₂S. De ce cliché, nous observons deux traînées de diffusion très étroites suivant les dimensions latérales et symétriques par rapport à l'origine angulaire. Autour de ces traînées, on note la présence de pics de second ordre parallèlement et perpendiculairement à la surface du substrat. Pour dépouiller ce cliché, nous nous sommes basés sur les images de microscopie électronique par transmission: dans le plan de base les agrégats forment une structure hexagonale. La première coupe de ce cliché, représentée sur la figure 8a) est faite parallèlement à la surface. L'observation de pics très étroits permet de dire que la fonction d'interférence est prépondérante par rapport à la fonction de forme. De ce spectre, nous ne pouvons déduire que la distance entre agrégats à partir du facteur de structure



Figure 7 : Agrégats Ag₂S déposés sur un wafer de silicium Ag₂S aggregates deposited on a Si wafer d'un réseau hexagonal à deux dimensions. Nous trouvons une distance de 93 Å. La deuxième coupe (figure 8b)), présente des oscillations successives provenant du peu d'agrégats rencontré perpendiculairement à la surface de l'échantillon par le faisceau de rayon X. Nous pouvons dans ces conditions, déterminer le diamètre moyen d'une particule, nous obtenons D = 63 Å. Des oscillations, nous déterminons l'épaisseur moyenne totale de la multicouche qui est égale à H = 502 Å.



figure 8 a) et b): Spectres de diffusion parallèlement et perpendiculairement à la surface de l'échantillon Cross-sections along y and z axes

5. CONCLUSION

Au vu de ces quelques exemples, la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante apparaît comme une technique d'analyse de surface non destructive, permettant d'étudier la morphologie d'agrégats déposés sur une surface plane, ou contenus dans une couche superficielle mince. C'est une méthode bien adaptée pour étudier le rôle de l'assistance ionique dans le cas de dépôts métalliques où l'épaisseur est typiquement de quelques dizaines ou centaines de nanomètres.

L'utilisation du rayonnement synchrotron et des détecteurs bidimensionnels confèrent une très bonne sensibilité à cette technique; nous pouvons aisément suivre la variation d'un paramètre morphologique. La technique d'incidence rasante est donc complémentaire de la microscopie en transmission en ce sens où elle donne des résultats moyennés sur un très grand nombre d'entités diffusantes et permet d'obtenir des informations suivant la hauteur de la couche mince.

Remerciements

Nous remercions les personnels du LURE et de l'ESRF pour leur assistance dans le fonctionnement des machines et durant les expériences.

Références

[1] A. Naudon, T. Slimani and P. Goudeau, J. Appl. Cryst., 24 (1991) 501.

- [2] J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung & P. Georgopoulos, J. Appl. Cryst. 22 (1989) 528-532. And J.R. Levine, Ph. D. Thesis, (1990), Northwestern University, USA.
- [3] T. Slimani, N.B. Thoft and A. Naudon, "Precipitation study in thin layers by Small-Angle Scattering of X-rays", Int. Small-Angle Scattering conference, Saclay, April 1993, J. de Physique IV, C8 (1993) pp 303-306.

- [4] A. Naudon: "Grazing Small-Angle Scattering of X-Rays " in "Modern aspects of Small-Angle Scattering" Ecole OTAN, Como, May 1993, published by Klüger, NATO-ASI Series. Ed H. Brumberger, (1994), pp 181-202
- [5] J.R. Levine-Parrill, P. Georgopoulos, Y.-W. Chung and J.B. Cohen, "GISAXS, Glancing Incidence Small-Angle X-ray Scattering" Int. Small-Angle Scattering conference, Saclay, April 1993, J. de Physique IV, C8 (1993) pp
- [6] A. Naudon, D. Thiaudiere, Surface and Coating Technology, (1995)
- [7] J.M. Dubuisson, J.M. Dauvergne, C. Depautex, P. Vachette and C.E. Williams, Nucl. Instrum. Methods, A246 (1986), 636-
- [8] D. Thiaudiere, A. Naudon, S. Lequien and C. Riekel, ESRF report (1994-1995) à paraître
- [9] T. Cabioc'h, J.P. Rivière, J. Delafond, M.F. Denanot, *Thin Solid Films*, 263 (1995), 162-168.
- [10].L. Motte, F. Billoudet, J. Cizeron, M.P. Pileni, "Synthesis "in situ" in reverse micelles of silver sulfide semiconductors", Progr. Colloid. Polym. Sci., 98 (1995), pp 189-192